

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

Rec'd PCT/PTO 27 SEP 2004

YAMASHITA, Akihiko
c/o TOKYO CENTRAL PATENT FIRM
Oak Building Kyobashi 4th Floor, 16-10, Kyobashi
1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-0031
JAPON

Date of mailing(day/month/year)

09 October 2003 (09.10.03)

Applicant's or agent's file reference
030231PCT

IMPORTANT NOTICE

International application No.
PCT/JP03/03610

International filing date(day/month/year)
25 March 2003 (25.03.03)

Priority date(day/month/year)
28 March 2002 (28.03.02)

Applicant

ZEON CORPORATION

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

CN, JP, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 09 October 2003 (09.10.03) under No. 03/082934

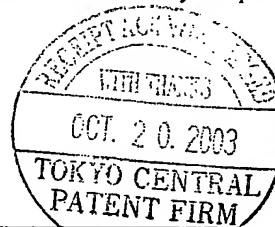
4. **TIME LIMITS for filing a demand for international preliminary examination and for entry into the national phase**

The applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph**, be **30 MONTHS** from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of **19 months** from the priority date, but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see *PCT Gazette* No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the *PCT Newsletter*, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, **time limits other than the 30-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For **regular updates on the applicable time limits** (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

For filing a **demand for international preliminary examination**, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Chapter IX. Only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

It is the applicant's **sole responsibility** to monitor all these time limits.



事務処理欄	
事務処理	☑ 否
担当	山下

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Judith Zahra

Facsimile No.(41-22) 740.14.35

Telephone No.(41-22) 338.91.11

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082934 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 8/48, 8/46 丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03610
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) (74) 代理人: 山下 昭彦 (YAMASHITA, Akihiko); 〒104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目 16 番 10 号 オークビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (30) 優先権データ:
特願2002-90922 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田区 丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 北原 静夫 (KI-TAHARA, Shizuo) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都 千代田区
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFIER FOR HYDROCARBON POLYMERS, HYDROCARBON POLYMER COMPOSITIONS AND MOLDINGS

(54) 発明の名称: 炭化水素重合体用改質剤、炭化水素重合体組成物および成形体

(57) Abstract: The main purpose of the invention is to provide a modifier for hydrocarbon polymers which can improve the surface coatability of moldings of hydrocarbon polymers. In order to attain the purpose, the invention provides a modifier for hydrocarbon polymers containing as the active ingredient a modified and cyclized conjugated diene polymer containing 0.1 to 20 wt% of addition units of an α, β -ethylenically unsaturated carboxylic acid and having a degree of cyclization of 30 to 95 %; hydrocarbon polymer compositions each comprising a hydrocarbon polymer and the modifier; and moldings of the compositions.

(57) 要約: 本発明は、炭化水素重合体成形体表面の塗着性を向上させる炭化水素重合体用改質剤を提供することを主目的とするものである。上記目的を達成するために、本発明は、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量が 0.1 ~ 20 重量%であり、環化率が 30 ~ 95 % である変性環化構造含有共役ジエン重合体を有効成分とする炭化水素重合体用改質剤を調製し、炭化水素重合体と該炭化水素重合体用改質剤を含有する炭化水素重合体組成物を調製し、該炭化水素重合体組成物を成形して成形体を得る。

WO 03/082934 A1

明 細 書

炭化水素重合体用改質剤、炭化水素重合体組成物および成形体

5 [技術分野]

本発明は、炭化水素重合体用改質剤に関し、詳しくは、炭化水素重合体に配合することにより該重合体の塗着性を改良する炭化水素重合体用改質剤に関する。

[背景技術]

- 10 ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂やエチレンープロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴムなどのポリオレフィンゴムに代表される炭化水素重合体は、極性基を有しないことから、その成形体表面に塗装したり、接着剤を塗布したりしても、塗着性に劣る。

- 炭化水素重合体の持つ上記の欠点に対して、その二重結合が 98%以上水素添加されたポリヒドロキシポリブタジエンを添加する方法（特公昭 57-6462 号公報）、ポリヒドロキシ炭化水素重合体などの分子末端に水酸基を有する炭化水素系ポリマーを添加する方法（特開平 1-197534 号公報）、その二重結合の 50%以上を水素添加された低分子ポリイソプレンを添加する方法（特開平 2-69545 号公報）などが提案されている。これらの方法では、塗着性は向上する反面、曲げ弾性率などの機械的強度が低下してしまう。
- 15

- オレフィン系樹脂に対して、ポリカーボネートジオール（特開平 6-172596 号公報）、ラクトンとエチレングリコールとを開環重合したポリエーテル・エステルジオール化合物（特開平 6-116472 号公報）などの改質剤を添加し、オレフィン系樹脂の表面を改質する方法が提案されている。しかし、これら
- 25
- の改質剤を用いる方法でも、塗着性が不十分である。

塗着性を改良する方法として、互いに隣接する 2 個の炭化水素原子にそれぞれカルボキシル基が結合した分子構造を有する脂環族カルボン酸とヒンダードグリコールを含む多価アルコールとから得られる高分子量と高水酸基価を有するポリエステルをポリプロピレン樹脂に配合することが提案された（WO 99/516

60)。しかし、さらなる塗着性の向上が求められるようになっている。

[発明の開示]

本発明の目的は、塗着性をさらに向上させた炭化水素重合体成形体を提供する
5 ことにある。

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、環化構造を有し、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加により変性された共役ジエン重合体が、炭化水素重合体の接着性を大きく改質することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

10 かくして、本発明によれば、第一の発明として、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量が0.1～20重量%であり、環化率が30～95%である変性環化構造含有共役ジエン重合体を有効成分とする炭化水素重合体用改質剤が提供され、第二の発明として、該炭化水素重合体用改質剤と炭化水素重合体とを含有してなる炭化水素重合体組成物が提供され、さらに第三の発明として、
15 該炭化水素重合体組成物の成形体が提供される。

[発明を実施するための最良の形態]

本発明の炭化水素重合体用改質剤は、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量が0.1～20重量%であり、環化率が30～95%である変性
20 環化構造含有共役ジエン重合体を有効成分とする。

本発明に用いる変性環化構造含有共役ジエン重合体は、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量が0.1～20重量%であり、環化率が30～95%である。

変性環化構造含有共役ジエン重合体の基本骨格をなす共役ジエン重合体(以下、
25 重合体(a)という。)は、共役ジエン単量体単位を主構成単位とする重合体である。重合体(a)中の共役ジエン単量体単位の含有量は、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、特に好ましくは95重量%以上である。共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタ

ジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロブレンなどが挙げられ、これらの中でも、1, 3-ブタジエンおよびイソブレンが好ましく、イソブレンがより好ましく使用できる。

- 5 また、重合体 (a) は、共役ジエン単量体と、これらと共重合可能な単量体とを共重合したものでもよい。共役ジエン単量体と共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-フェニルスチレン、p-メトキシスチレン、p-メトキシメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、ペンタフルオロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどの芳香族ビニル単量体；プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン単量体；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのニトリル単量体；などが挙げられ、中でも芳香族ビニル単量体が好ましく、スチレンおよび α -メチルスチレンがより好ましい。

- 15 重合体 (a) の重量平均分子量は、GPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ) で測定したポリスチレン換算値で、10,000~800,000が好ましく、30,000~500,000がより好ましく、50,000~300,000が特に好ましい。重量平均分子量が小さすぎると炭化水素重合体成形体の塗着性が劣り、逆に大きすぎると、炭化水素重合体用改質剤の粘度が高くなり、炭化水素重合体と均一に混合することが困難になる。

- 25 変性環化構造含有共役ジエン重合体の環化率は、重合体 (a) の内部環化反応による不飽和結合量の変化を示す数値であり、Manfred Gordonら, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 2, p. 386 (1951)、Yasuyuki Tanakaら, J. Polymer Science: Polymer Chemical Edition, Vol. 17, p. 3027 (1979)などに記載の方法により、内部環化反応前後の重合体 (a) 構造中の不飽和結合量をそれぞれプロトンNMRで測定することにより求めることができる。具体的には、重合体 (a) 中の二重結合に由来するプロトンのピーク面積を内部環

化反応前後でそれぞれ測定し、内部環化反応前の面積を100としたときに内部環化反応後の面積の割合（X）、すなわち、環化物中に残存する二重結合の割合を求める。そして、計算式（100－X）により環化率（％）を求めることができる。本発明に使用する変性環化構造含有共役ジエン重合体の環化率は、30～
 5 95％、好ましくは50～90％、より好ましくは60～85％である。環化率が小さすぎても、大きすぎても、炭化水素重合体の塗着性が劣る。

変性環化構造含有共役ジエン重合体の α ， β －エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量は、環化前または環化後の変性により、重合体に付加反応して結合された α ， β －エチレン性不飽和カルボン酸化合物の重量割合（重量％）であり、該重合体の酸価から、以下の計算式により求めることができる。

$$\begin{aligned} \text{含有量} &= \text{酸価} / (\text{水酸化カリウムの分子量} [56.11] \times 1000) \\ &\quad \times (\alpha, \beta\text{-エチレン性不飽和カルボン酸化合物の分子量} / n) \\ &\quad \times 100 \end{aligned}$$

（単位：重量％、n：カルボン酸の価数）

15 一般的に使用される α ， β －エチレン性不飽和カルボン酸化合物であるマレイン酸の場合だと、含有量は、約 $0.103 \times \text{酸価}$ （重量％）となる。

なお、酸価は変性環化構造含有共役ジエン重合体1グラム当たりの酸を中和するのに使用する水酸化カリウムの重量（ミリグラム）で表され、滴定により求めることができる。

20 変性環化構造含有共役ジエン重合体構造中に結合している酸無水物基は、水分の存在により加水分解されてジカルボン酸基に転化されやすい。付加反応雰囲気中の水分または人為的な水分添加により、変性環化構造含有共役ジエン重合体構造中には、酸無水物基（I）および該酸無水物基が加水分解して形成されたジカルボン酸基（II）が共存する。前記酸価は、このような酸無水物基（I）および
 25 ジカルボン酸基（II）を滴定して測定されるものである。

また、変性環化構造含有共役ジエン重合体構造中の酸無水物基（I）およびジカルボン酸基（II）の総量に対する酸無水物基（I）の割合は、好ましくは60重量％以上、より好ましくは70重量％以上、特に好ましくは80重量％以上である。ここで、酸無水物基（I）の割合は、赤外スペクトル法における酸無水

物基およびカルボン酸基のピーク強度比に基づいて求められる。酸無水物基（I）の割合が大きいほど、炭化水素重合体用改質剤として優れ、得られる炭化水素重合体の塗着性に優れる。

5 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物は、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、その無水物およびエステル化物から選ばれる化合物である。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物としては、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステル、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステル、 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸などが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸などが挙げられ
10 る。 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルとしてはアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチルなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸部分エステルとしては、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノメチルなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸完全エステルとしては、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチルなどが挙げられる。これらの中で、
15 好ましくは α 、 β -エチレン性不飽和多価カルボン酸無水物、より好ましくは無水マレイン酸である。

変性環化構造含有共役ジエン重合体の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値で、好ましくは5,000
25 ~600,000、より好ましくは22,000~370,000、特に好ましくは37,000~230,000である。

変性環化構造含有共役ジエン重合体の製造方法は、特に限定されず、（1）重合体（a）を内部環化反応させた環化物（以下、環化物（A1）という。）に α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加反応させる方法、または、（2）重合体（a）に α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加させて得られ

る付加反応生成物（以下、付加物（A 2）という。）を内部環化反応させる方法などが挙げられる。内部環化反応が容易であることから、環化物（A 1）に α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加反応させる方法が好ましい。

- 5 重合体（a）または付加物（A 2）を内部環化反応させる方法は、特に限定されず、公知の方法に従い、不活性溶媒中で、環化触媒と共役ジエン重合体とを接触させればよい。

- 不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類； n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -ノナン、 n -デカンなどの飽和炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素類；などが挙げられ、
10 中でも沸点が70℃以上の炭化水素類が好ましい。環化触媒としては、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸およびこれらの無水物やエステル化物などの有機スルホン酸化合物；四塩化スズ、四塩化チタンなどのフリーデルクラフツ触媒（ルイス
15 酸）；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属ハロゲン化物類；エチルアルミニウムジクロライド／ベンジルクロライドのようなアルキルアルミニウムハライド／ハロゲン化炭化水素；などが挙げられる。

- 20 反応温度、反応時間、重合体（a）または付加物（A 2）と環化触媒との量比などは、目的とする環化率によって決めればよい。一般に、反応温度は、20～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましく、80～100℃が特に好ましい。反応時間は1～20時間が好ましく、2～15時間がより好ましく、3～10時間が特に好ましい。

- 25 重合体（a）または環化物（A 1）への α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の付加反応の反応条件は、特に限定されず、一般的なエン付加反応やグラフト重合の方法に従えばよい。エン付加反応やグラフト重合を行うのは、溶液中でも、水分散液中でも、固相中でもよい。反応を促進するために、ラジカル発生剤を使用してもよい。ラジカル発生剤として、例えば、ジ-*tert*-ブチルパ

ーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-tert-ブチルジパーオキシフタレートのようなパーオキシド類；アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル類；などが挙げられる。

付加反応を溶液で行う場合には、例えば、共役ジエン重合体を、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物に対して不活性な、トルエンやキシレン等の溶剤に溶解し、次いで、該溶液に α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を所定量添加し、窒素気流下で120～180℃、5～20時間行う。そして、付加反応を促進するために、必要に応じて、ラジカル発生剤を α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物に対して2～10重量%程度共存させてもよい。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物の添加量は付加反応における反応効率を考慮して決めるのがよい。

また、固相反応の場合は、例えば、二軸押出混練機やニーダー等を用いて、反応温度180～200℃で2～60分間混練して行うことができる。混練中に必要に応じて高沸点の溶剤を重合体に対して5～10重量%添加してもよい。

炭化水素重合体用改質剤の有効成分として、変性環化構造含有共役ジエン重合体は、さらに水素添加されたものであってもよい。

水素添加方法は、特に限定されず、公知の方法に従い、水素化触媒の存在下に、変性環化構造含有共役ジエン重合体を水素と接触させればよい。水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化に用いられるものであればよく、例えば、不均一系触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金またはこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタン等の担体に担持させた固体触媒を用いることができる。また、均一触媒としては、周期律表第8族の金属を含むものを用いることができる。水素添加反応は、触媒の種類に応じて、1～150気圧の水素圧下、0～200℃、好ましくは20～150℃の範囲で選択することができる。

本発明の炭化水素重合体用改質剤は、変性環化構造含有共役ジエン重合体以外に、炭化水素重合体に通常配合される配合剤を配合してもよい。そのような配合

- 剤としては、リン系、フェノール系、硫黄系などの酸化防止剤；ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系などの紫外線吸収剤；ガラス繊維、ポリアミド繊維などの繊維強化材；鉄、クロム、ニッケル、コバルト、亜鉛、チタンなどの酸化物のような金属化合物；カーボンブラック、タルク、シリカなどの充填剤；チオインジゴレッド、フタロシアニンブルー、キナクリドンレッド、キノフタロイエロー、縮合アゾイエロー、群青などの着色剤；カルシウムステアレート、マグネシウムステアレートなどの分散剤；ワックス類；可塑剤；導電性付与剤；帯電防止剤；発泡剤；架橋剤；難燃剤；オイル；などが挙げられる。また、炭化水素重合体を配合することにより、マスターバッチ化した改質剤として調製してもよい。

炭化水素重合体用改質剤中の変性環化構造含有共役ジエン重合体含有量は、特に限定されない。炭化水素重合体への変性環化構造含有共役ジエン重合体の配合量に応じて決めればよく、好ましくは1～100重量%、より好ましくは5～100重量%、特に好ましくは10～100重量%である。

- 15 本発明の炭化水素重合体組成物は、炭化水素重合体と上記炭化水素重合体用改質剤とを含有してなる。

- 本発明に用いる炭化水素重合体は、炭化水素単量体単位を好ましくは70重量%以上、より好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上含有するものである。炭化水素単量体単位が少ない場合は、炭素、水素以外の原子の重合体構造中の割合が大きく、極性が大きくなる。その結果、十分な塗着性を有するため、上記炭化水素重合体用改質剤を配合する必要がない。

- 20 炭化水素重合体としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリジエン系樹脂、ポリオレフィン系ゴム、ポリジエン系ゴムなどが好ましく挙げられる。なかでも、ポリオレフィン系樹脂またはポリオレフィン系ゴムを用いた場合に、本発明の効果が最も発現し易い。

ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブチレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合樹脂などが挙げられる。

ポリスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリ-p-キシレン樹脂などが挙げられる。

ポリジエン系樹脂としては、例えば、trans-1, 4-イソプレン樹脂、3, 4-ポリイソプレン樹脂、trans-1, 4-ポリブタジエン樹脂、1, 2-ポリブタジエン樹脂などが挙げられる。

5 ポリオレフィン系ゴムとしては、例えば、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム、ブチルゴムなどが挙げられる。

ポリジエン系ゴムとしては、例えば、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴムなどが挙げられる。

10 本発明の炭化水素重合体組成物における炭化水素重合体と変性環化構造含有共役ジエン重合体の量比は、炭化水素重合体100重量部に対して、変性環化構造含有共役ジエン重合体が好ましくは0.01~50重量部、より好ましくは0.1~30重量部、特に好ましくは、1~25重量部の範囲である。変性環化構造含有共役ジエン重合体の量が上記範囲になるように、変性環化構造含有共役ジエン重合体を有効成分とする炭化水素重合体用改質剤を炭化水素重合体に配合すればよい。

20 本発明の炭化水素重合体組成物は、必要に応じて、樹脂やゴムに一般に配合される配合剤を配合してもよい。そのような配合剤としては、カーボン、シリカなどの補強材；タルク、クレーなどの充填剤；酸化防止剤、耐候劣化剤などの安定剤；などが挙げられる。また、炭化水素重合体がゴムの場合は、加硫剤、加硫助剤などを配合してもよい。

炭化水素重合体に、炭化水素重合体用改質剤や各種配合剤を配合する順序や方法は、特に限定されず、一般の樹脂やゴムの配合と同様に行なえばよい。加硫剤のように、高温で反応する配合剤を配合した後は、反応する温度よりも低温で処理すればよい。

25 本発明の成形体は、上記炭化水素重合体組成物を成形したものである。炭化水素重合体がゴムの場合は、成形後に加硫したもの、成形と同時に加硫したもの、いずれでもよい。また、一旦成形した後に、切削などにより形状を変化させてもよい。

上記炭化水素重合体組成物を成形する方法は、特に限定されず、射出成形法、

中空成形法、押出成形法、圧縮成形法、回転成形法などが挙げられる。また、炭化水素重合体がゴムであり、加硫する場合は、加硫剤の存在下に加硫剤が反応する温度以上に加熱すればよい。

5 本発明の成形体は、塗料、接着剤などの被覆材で表面を被覆すると、被覆材から形成された被覆層が成形体表面と強固に接着される。被覆材としては、熱硬化性樹脂を主成分とするものが好ましい。

熱硬化性樹脂を主成分とする塗料は、必要に応じて、熱硬化性樹脂に有機溶剤、乾性油、顔料、可塑剤、安定剤および骨材などを配合して調製されたものであり、好ましくはエポキシ系塗料、アクリルウレタン系塗料、ポリウレタン系塗料、アルキッドメラミン系、ポリエステルメラミン系塗料、ポリエーテルメラミン系塗料などであり、特に好ましくはポリウレタン系塗料、ポリエステルメラミン系塗料、ポリエーテルメラミン系塗料などである。

15 熱硬化性樹脂を主成分とする接着剤は、熱硬化性樹脂に硬化剤、溶剤および必要に応じて各種配合剤を配合して調製したものであり、好ましくはエポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、シアノアクリレート系接着剤などであり、特に好ましくはエポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤などである。これらの接着剤に含有される溶剤は、水系溶剤でも非水系溶媒でもよい。

20 被覆材が接着剤の場合、炭化水素重合体組成物の成形体と接着させる被接着体は、本発明の炭化水素重合体組成物、極性を有する重合体、金属、セラミック、木材、コンクリート、皮革などからなるものが挙げられる。

本発明の成形体の表面を被覆材により被覆する方法は特に限定されず、例えば、静電塗装、エアスプレーによる吹き付け塗装、はけ塗り、ローラーによる塗布などが挙げられる。これらを組み合わせて下塗り後さらに上塗りしてもよい。

25 熱硬化性樹脂を主成分とした被覆材の場合は、塗布した後に硬化させてもよい。熱硬化性樹脂を主成分とした被覆材が接着剤の場合は、成形体の接着部位で接着剤を介して被接着体の接着部位とを接合し、接着剤を硬化させることにより、成形体と被接着体が強固に結合する。被覆材を硬化させる方法は、成形体の材質、形状、被覆材の性状などによって適宜選択され、接着剤の場合は、炭化水素重合体と接着する被接着体の材質も考慮して決定される。例えば、自然乾燥；加熱空

気、赤外線または高周波（UHF）による加熱；などによって硬化する。熱硬化性樹脂を主成分とした被覆材の厚さは、成形体の使用目的に応じて適宜選択され、特に制限はないが、塗料として用いる場合、好ましくは $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。また、

5 接着剤として用いた場合は、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲である。

本発明の成形体は、上記の特性を活かして、電気、電子、自動車などの部品；袋、シートなど包装用材料；飲料用、化粧用などの容器などに有用である。特にバンパー、マットガード、ウエザーストリップ、ガラスランチャネルなどの自動車外装材；インストルメントパネル、グロメット、エアバッグなどの自動車内装材；などとして有用である。

10

[実施例]

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に

15 限定されるものではない。これらの例中の部および％は、特記がない限り重量基準である。なお、評価項目の操作または試験は下記によった。

（１）重合体の重量平均分子量

重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー（GPC法）により標準ポリスチレン換算値として求めた。

20 （２）共役ジエン系重合体環化物の環化率

プロトンNMR分析により、共役ジエン系重合体の内部環化反応前後における二重結合由来プロトンのピーク面積をそれぞれ測定した。そして、前述の計算方法により、内部環化反応前を 100% としたときの環化物中に残存する二重結合の割合を百分率で求め、 $[100 - \text{環化物中に残存する二重結合の割合}]$ を環化

25 率（％）とした。

（３）変性環化構造含有共役ジエン重合体の無水マレイン酸付加結含量

変性環化構造含有共役ジエン重合体の無水マレイン酸付加結含量は以下の方法により求めた。

「基準油脂分析試験法」（日本油化学協会）2，4，1－83に記載される方法

に準じ、無水マレイン酸付加反応直後の重合体の酸価を測定し、その酸価に基づいて酸無水物基がカルボキシル基に変換されている場合のカルボキシル基含有量を求め、無水マレイン酸付加結合量を求めた。

(4) 成形体表面と塗料との密着性試験

- 5 2コート1ベークのウレタン塗料を所定の粘度（10～12秒／岩田カップN
K-2）になるように、希釈シンナーで希釈し、射出成形した平板（厚さ3mm
×幅50×長さ80）にスプレー塗装（スプレーガン口径1.0～1.3mm、
スプレー圧3.5～5.0kg/cm²）し、十分に乾燥した後、JIS K 5
400に記載されている碁盤目試験の方法に準じて、碁盤目をつけた試験片を作
10 成し、セロハン（ニチバン社製）を碁盤目上に貼り付けた後、これを速やかに垂
直方向に引っ張って剥離させ、碁盤目100個の内、剥離されなかった碁盤目数
を数える。数値が大きい程、塗料の密着性が良好である。

(5) 耐溶剤性試験

- 15 上記の塗装品から等しく断面が出るように厚さ3mm×幅15mm×長さ30
mmの大きさに切り出し、四方を面取りした試験片を23℃のシンナー中に浸漬
し、塗膜が部分的に剥離するまでの時間を測定する。数値が大きい程、耐溶剤性
が良好である。

(6) 成形体表面に被覆された塗料の密着性試験

- 20 成形体に塗布された塗料の塗膜表面に、瞬間接着剤でガーゼを貼り付けた後、
打ち抜きにより厚さ2mm×幅1cm×長さ10mmの短冊状の試験片を作成す
る。試験片の端部のガーゼの一部を剥がし、成形体とガーゼの端部を、200m
m/分の速度で180度方向に引っ張って剥離し、その最大剥離強度（単位：N/
m）を測定する。数値が大きいほど、塗料の塗膜と成形体表面との密着性が良好
である。

25 (参考例1)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、
ポリイソプレン（シス-1,4-構造イソプレン単位86%、トランス-1,4-
構造イソプレン単位12%、3,4-構造イソプレン単位2%、重量平均分子
量136,000）100部、トルエン1570部を仕込んだ。フラスコ内を窒

素置換した後、オイルバスで85℃に加温、攪拌してポリイソプレンをトルエンに完全に溶解させた。次いで、p-トルエンスルホン酸3.9部を添加し、溶液を85℃に保ったまま攪拌を続けて内部環化反応を行った。5時間経過後、イオン交換水400部を投入して内部環化反応を停止させた。30分間静置後、油層を分取した。この油層を400部のイオン交換水で3回洗浄した後、回転数300rpmで遠心分離して水分を除去した。さらに油層を130℃に加熱して水分を完全に除去した。

このようにして得られた環化物を含むトルエン溶液を攪拌しながら、無水マレイン酸2.5部を5分間で連続的に一定の速度で投入した。反応温度160℃で4時間、付加反応を行った。次いで、2,6-ジ-tert-ブチルフェノールを1%含有するアセトン溶液3000部に該反応液を注入して環化物を析出させた。得られた析出物を回収し、減圧乾燥してマレイン化環化重合体（以下、環化物Aという）を得た。環化物Aの環化率、重量平均分子量、及び無水マレイン酸含有量を表1に示す。

15 (参考例2)

シス-1,4-構造イソプレン単位が73%、トランス-1,4-構造イソプレン単位が22%、3,4-構造イソプレン単位が5%であり、重量平均分子量が107,000であるポリイソプレンを用い、p-トルエンスルホン酸量を3.6部としたこと以外は、実施例1と同様に内部環化反応を行った。次いで、無水マレイン酸量を2.0部としたこと以外は参考例1と同様に変性反応を行って環化物Bを得た。環化物Bの環化率、重量平均分子量、及び無水マレイン酸含有量を表1に示す。

(参考例3)

シス-1,4-構造イソプレン単位が30%、トランス-1,4-構造イソプレン単位が14%、3,4-構造イソプレン単位が56%、重量平均分子量が252,000であるポリイソプレンを用い、p-トルエンスルホン酸量を3部としたこと以外は、実施例1と同様に内部環化反応を行った。次いで、無水マレイン酸量を2.8部としたこと以外は参考例1と同様に、変性反応を行って環化物Cを得た。環化物Cの環化率、重量平均分子量、及び無水マレイン酸含有量を表

1に示す。

(参考例4)

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、ポリイソプレン（シスー1，4ー構造イソプレン単位73%、トランスー1，4ー構造イソプレン単位22%、3，4ー構造イソプレン単位5%からなり、重量平均分子量が107，000）100部、トルエン1570部を仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで80℃に加温して、攪拌してポリイソプレンをトルエンに完全に溶解させた。次いで、無水マレイン酸7.2部を投入し、溶液を180℃に保って1時間付加反応を行った。次いで、反応溶液を2，6ージ-tert-ブチルフェノールの1%アセトン溶液3000部に投入して析出物を回収し、減圧乾燥してマレイン化イソプレン重合体を得た。

前記マレイン化イソプレン重合体100部をトルエン300部に再溶解し、p-トルエンスルホン酸3.2部を投入し、溶液を85℃に保ったまま攪拌を続けて内部環化反応を行った。約5時間経過後、イオン交換水400部を投入して内部環化反応を停止させた。30分間静置後、分離した油層を分取した。この油層を400部のイオン交換水で3回洗浄し、該油層を2，6ージ-tert-ブチルフェノールの1%メタノール溶液1000部に投入して析出物を回収し、減圧乾燥して環化物Dを得た。環化物Dの環化率、重量平均分子量、及び無水マレイン酸含有量を表1に示す。

表 1

	参考例			
	1	2	3	4
環化物	A	B	C	D
重量平均分子量	98,500	83,600	206,600	90,500
環化率(%)	83	73	68	73
無水マレイン酸付加結合量(%)	1.8	1.3	1.5	2.3

(実施例 1)

プロピレン単独重合体 (J-3054HP、出光石油化学社製) 70部、エチレン-プロピレン共重合ゴム (EBM3021P、ジェイエスアール社製) 20部、タルク (JM-209、浅田製粉社製) 10部を混練し、その内97部と環化物A 3部とをさらに混練し、220℃の二軸押出機によって熔融混練して、樹脂組成物の0.5mm角程度のペレットを得た。

このペレットを用いて射出成形による試験片 (厚さ3mm×幅50mm×長さ80mm) を得、ウレタン系メタリック塗料 (RB-212、日本ビーケミカル社製) およびウレタン系クリアー塗料 (RB-288、日本ビーケミカル社製) を日本ビーケミカル社の指定仕様に基づいて調整し、試験片上にそれぞれ膜厚が10μmと20μmとになるように二層に塗布したものと、それぞれ膜厚が30μmと20μmとになるように二層に塗布したものとを製造し、80℃で30分乾燥し、その後24時間放置した。前者を密着性試験に、後者を耐溶剤試験に供した。試験結果を表2に示す。

(実施例 2)

環化物Aの代わりに環化物Bを用いる以外は実施例1と同様に処理した。結果を表2に示す。

(実施例 3)

環化物Aの代わりに環化物Cを用いる以外は実施例1と同様に処理した。結果を表2に示す。

(実施例 4)

- 5 環化物Aの代わりに環化物Dを用いる以外は実施例1と同様に処理した。結果を表2に示す。

(比較例 1)

環化物Aを用いない以外は実施例1と同様に処理した。結果を表2に示す。

(参考例 5)

- 10 攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた三ツロフラスコに、4-メチルー4-シクロヘキセン-シス, シス-1, 2-ジカルボン酸無水物250g、プロピレングリコール118.4g、ペンタエリスリトール20.8gおよび12タングスト(VI)リン酸水和物0.14gを仕込み、窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応のモノマー
- 15 を除去しつつ180℃で5時間反応、12タングスト(VI)リン酸水和物0.1gを追加添加した後、窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応のモノマーを除去しつつ180℃で5時間反応させた。タングストリン酸水和物0.1gを追加添加した後、反応温度を200℃に上げ、フラスコ内の圧力を少しずつ減圧し、1.5時間後に5mmHg以下にして、さらに3
- 20 時間反応させ、ポリエステルを得た。得られたポリエステルの重量平均分子量31,310のものであった。

(比較例 2)

環化物Aの代わりに参考例5で得たポリエステルを用いる以外は実施例1と同様に処理した。結果を表2に示す。

- 25 (比較例 3)

環化物Aの代わりにポリエーテル(三菱化学社製、ポリエーテルH)を用いる以外は実施例1と同様に処理した。結果を表2に示す。

表 2

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	1	2	3	
樹脂組成物組成(部)								
炭化水素樹脂組成物	97	97	97	97	100	97	97	
環化物A	3	—	—	—	—	—	—	
環化物B	—	3	—	—	—	—	—	
環化物C	—	—	3	—	—	—	—	
環化物D	—	—	—	3	—	—	—	
ポリエステル	—	—	—	—	—	3	—	
ポリエーテル	—	—	—	—	—	—	3	
塗膜の特性								
密着性(／100目)	100	100	100	100	10	60	80	
耐溶剤性(秒)	200	200	250	210	30	80	170	

(実施例 5)

エチレンープロピレンーエチリデンノルボルネン共重合ゴム 100 部にカーボンブラック（東海カーボン社製、シースト 112）130 部、プロセスオイル（出光興産社製、ダイナプロセス PW380）60 部、亜鉛華 1 号 5 部、ステアリン酸 1 部、炭酸カルシウム 30 部、2, 2, 2-トリメチルー1, 2-ジヒドロキノリンの重縮合物（大内新興化学社製、ノクラック 224）2 部、脱水剤（井上石灰社製、ベスタ PP）6 部および環化物 A 10 部をバンバリーを用いて 60℃で 5 分間混練し、60℃のロールにて、硫黄（325 メッシュ通過品）1.2 部、2-メルカプトベンゾチアゾール 1 部、ジベンゾチアジルスルフィド 1 部、テトラメチルチウラムジスルフィド 0.75 部およびジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド 0.5 部を加えた。得られたゴム組成物をプレス圧 9.8 MPa、温度 160℃で 15 分間加硫して、厚さ 2 mm の 15 cm × 8 cm の試験片を得、この中央部を 7.5 cm × 4 cm に切り抜き、ポリウレタン系塗料（クインビーム 77B、バンティコ社製）を、刷毛を用いて乾燥後の塗料の厚みが 100 μm になるように塗布した。その後、塗料を塗布した該シートを適度の大きさに切り、ギヤーオープン中に入れ、180℃で 18 分間加熱した。このシートの塗料の剥離強度による密着性試験を行った。測定した結果を表 3 に示す。

(実施例 6)

環化物 A の代わりに環化物 B を用いる以外は、実施例 5 と同様に処理した。結果を表 3 に示す。

(比較例 4)

環化物 A を配合しない以外は、実施例 5 と同様に処理した。結果を表 3 に示す。

(比較例 5)

環化物 A の代わりにポリエーテル（前述のポリエーテル H）を用いる以外は実施例 5 と同様に処理した。結果を表 3 に示す。

表 3

	実施例		比較例	
	5	6	4	5
ゴム組成物組成(部)				
炭化水素ゴム組成物	338.45	338.45	338.45	338.45
環化物A	10	—	—	—
環化物B	—	10	—	—
ポリエーテル	—	—	—	10
塗膜の特性				
剥離強度(N/m)	1570	1080	196	785
剥離面の状態	表層破壊	表層破壊	界面破壊	表層破壊

- 変性環化構造含有共役ジエン重合体を含有していない比較例 1～5 の成形体は、被覆剤と成形体表面との塗着性に劣っているのに対し、実施例 1～6 の成形体は、
- 5 被覆剤と成形体表面との塗着性に優れる。

[産業上の利用可能性]

- 本発明の炭化水素重合体用改質剤を炭化水素重合体に配合した組成物を成形することにより、接着剤、塗料などの被覆剤を該成形体表面に塗布した場合に優れた塗着性が示される。
- 10

請求の範囲

1. α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物付加結合量が0.1~20重量%であり、環化率が30~95%である変性環化構造含有共役ジエン重合体を
5 有効成分とする炭化水素重合体用改質剤。

2. 変性環化構造含有共役ジエン重合体の重量平均分子量が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算値で、5,000~600,000である請求の範囲第1項に記載の炭化水素重合体用改質剤。

3. 変性環化構造含有共役ジエン重合体を1~100重量%含有してなる請求
10 の範囲第1項または第2項に記載の炭化水素重合体用改質剤。

4. 変性環化構造含有共役ジエン重合体が、共役ジエン重合体を内部環化反応させた環化物に、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加反応させて得られるもの、または、共役ジエン重合体に α , β -エチレン性不飽和カルボン酸化合物を付加させて得られる付加反応生成物を、内部環化反応させたものである請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の炭化水素重合体用改質剤。
15

5. 共役ジエン重合体が共役ジエン単量体単位を70重量%以上含有するものである請求の範囲第4項に記載の炭化水素重合体用改質剤。

6. 共役ジエン単量体が、1,3-ブタジエンまたはイソプレンである請求の範囲第5項に記載の炭化水素重合体用改質剤。

20 7. 共役ジエン単量体が、イソプレンである請求の範囲第5項に記載の炭化水素重合体用改質剤。

8. 炭化水素重合体と請求の範囲第1項に記載の炭化水素重合体用改質剤とを含有してなる炭化水素重合体組成物。

9. 炭化水素重合体100重量部に、変性環化構造含有共役ジエン重合体0.01~50重量部を含有してなる請求の範囲第8項に記載の炭化水素重合体組成物。
25

10. 炭化水素重合体が、炭化水素単量体単位を70重量%含有するものである請求の範囲第8項または第9項に記載の炭化水素重合体組成物。

11. 炭化水素重合体が、ポリオレフィン系樹脂またはポリオレフィン系ゴム

である請求の範囲第 8 項または第 9 項に記載の炭化水素重合体組成物。

- 1 2. 請求の範囲第 8 項に記載の炭化水素重合体組成物の成形体。
- 1 3. 被覆材で被覆されてなる請求の範囲第 1 2 項に記載の成形体。
- 1 4. 被覆材が塗料である請求の範囲第 1 3 項に記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08F8/48, C08F8/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08F8/00-8/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-145103 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 September, 1982 (08.09.82), Claims; examples 1 to 4 (Family: none)	1-14
A	JP 61-163904 A (Kuraray Co., Ltd.), 24 July, 1986 (24.07.86), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 61-126102 A (Nippon Zeon Co., Ltd., Fujitsu Ltd.), 13 June, 1986 (13.06.86), Claims (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2003 (19.06.03)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-223804 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 08 November, 1985 (08.11.85), Claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/48, C08F8/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00-8/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 57-145103 A (株式会社クラレ) 1982.09.08、特許請求の範囲、実施例1-4 (ファミリーなし)	1-14
A	J P 61-163904 A (株式会社クラレ) 1986.07.24、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	J P 61-126102 A (日本ゼオン株式会社、富士通株式会社) 1986.06.13、特許請求の範囲	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.06.03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリーなし) JP 60-223804 A (日本合成ゴム株式会社) 1985. 11. 08、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08F8/48, C08F8/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08F8/00-8/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-145103 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 September, 1982 (08.09.82), Claims; examples 1 to 4 (Family: none)	1-14
A	JP 61-163904 A (Kuraray Co., Ltd.), 24 July, 1986 (24.07.86), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 61-126102 A (Nippon Zeon Co., Ltd., Fujitsu Ltd.), 13 June, 1986 (13.06.86), Claims (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2003 (19.06.03)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-223804 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 08 November, 1985 (08.11.85), Claims (Family: none)	1-14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.